

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-025864

(43)Date of publication of application : 25.01.2002

(51)Int.Cl.

H01G 9/052
B22F 1/00
C08G 61/12
C08G 65/38
C08G 73/00
C08G 75/02
C22C 1/04
C22C 1/05
C22C 27/02
C22C 32/00

(21)Application number : 2001-130487

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : OMORI KAZUHIRO
NAITO KAZUMI

(30)Priority

Priority number : 2000131288

Priority date : 28.04.2000

Priority country : JP

(54) NIOBIUM POWDER FOR CAPACITOR, SINTERED COMPACT USING THE SAME AND
CAPACITOR USING THE COMPACT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a niobium sintered compact, containing antimony for a capacitor exhibiting a small relative leakage current, niobium powder containing antimony used for it and a capacitor which uses the powder.

SOLUTION: Niobium powder, containing antimony which preferably has an antimony content of 0.1-10 mol% and whose mean particle diameter is preferably 0.2-5 μm , is used. The sintered compact and the capacitor are made up using the niobium powder containing antimony.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-25864

(P2002-25864A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 G	9/052	B 2 2 F 1/00	R 4 J 0 0 5
B 2 2 F	1/00	C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 0
C 0 8 G	61/12	65/38	4 J 0 3 2
	65/38	73/00	4 J 0 4 3
	73/00	75/02	4 K 0 1 8
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-130487 (P2001-130487)
(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001.4.27)
(31) 優先権主張番号 特願2000-131288 (P2000-131288)
(32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(72) 発明者 大森 和弘
千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内
(72) 発明者 内藤 一美
千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内
(74) 代理人 100118740
弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体及びそれを用いたコンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 比漏れ電流値の小さなコンデンサ用アンチモン含有ニオブ焼結体、それに用いるアンチモン含有ニオブ粉、及びそれを用いたコンデンサを提供する。

【解決の手段】 アンチモン含有量が好ましくは0.1～10モル%であり、平均粒径が好ましくは0.2～5 μ mであるアンチモン含有ニオブ粉を使用する。そのアンチモン含有ニオブ粉を用いて焼結体及びコンデンサを構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アンチモンを含有したコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 2】アンチモンの含有量が、0.1～10モル%であることを特徴とする請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

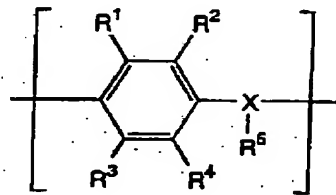
【請求項 3】平均粒径が0.2 μm以上5 μm未満である請求項 1 又は 2 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 4】ニオブ粉が、ニオブ窒化物、ニオブ炭化物、ニオブホウ化物、ニオブ硫化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

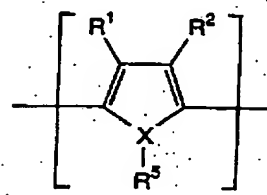
【請求項 5】請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載のニオブ粉を用いた焼結体。

【請求項 6】400 pA/(μF・V)以下の比漏れ電流値を有する請求項 5 に記載の焼結体。

*



(1)



(2)

(式中、R¹～R⁴は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに結合して環状になっていてもよい。)で示される繰り返し単位を2以上含む重合体にドーパントをドーパした電導性高分子を主成分とした有機半導体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機半導体である請求項 7 に記載のコンデンサ。

【請求項 12】有機半導体が、ポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも一種である請求項 10 に記載のコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単位質量当たりの容量が大きく、比漏れ電流特性の良好なコンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体及びその焼結体を用いたコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器に使用されるコンデンサは、小型で大容量のものが望まれている。このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは大きさの割には容量が大きく、しかも

*【請求項 7】請求項 6 に記載の焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と他方の電極とから構成されたコンデンサ。

【請求項 8】誘電体が、酸化ニオブを含んでいる請求項 7 に記載のコンデンサ。

【請求項 9】酸化ニオブが、電解酸化により形成されたものである請求項 8 に記載のコンデンサ。

【請求項 10】他方の電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも一種の材料(化合物)である請求項 7 に記載のコンデンサ。

【請求項 11】他方の電極が、有機半導体からなり、該有機半導体がベンゾピロリン四量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、及び下記一般式(1)または(2)

【化 1】

性能が良好なため、好んで使用されている。このタンタルコンデンサの陽極体として、一般的にタンタル粉の焼結体を使用されている。これらタンタルコンデンサの容量を上げるためには、焼結体質量を増大させるか、または、タンタル粉を微粉化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

【0003】焼結体質量を増加させる方法では、コンデンサの形状が必然的に増大して小型化の要求を満たさない。一方、タンタル粉を微粉化して比表面積を増加させる方法では、タンタル焼結体の細孔径が小さくなり、また焼結段階で閉鎖孔が多くなり、後工程における陰極剤の含浸が困難になる。これらの欠点を解決する研究の一つとして、タンタルより誘電率の大きい材料を用いた粉の焼結体のコンデンサが考えられる。これらの誘電率の大きい材料としてニオブやチタンなどがある。

【0004】しかしながら、これらの材料から作製した焼結体は、「比漏れ電流値」が大きく満足のいくものではなかった。単体のニオブやチタンは、誘電率が大きいので大容量のコンデンサを得ることは可能であるが、

「比漏れ電流値」が小さいことが良好な信頼性を有するコンデンサを得るための重要な条件となっている。容量あたりの漏れ電流値、即ち「比漏れ電流値」を評価することにより、実用可能な漏れ電流値以下に抑えた状態で大容量が得られるかどうか評価できる。

【0005】ここで、焼結体の表面に電解酸化で誘電体層を形成させたものにおいて、室温にて化成電圧の70%の電圧を3分間印加し続けたときの漏れ電流値を、該電解酸化時の化成電圧と容量の積を用いて、除した値を比漏れ電流値と定義する。即ち、

$$\text{比漏れ電流値} = (LC / (C \times V))$$

(但し、LC: 漏れ電流値、C: 容量、V: 化成電圧)と定義する。

【0006】タンタル粉を使用した焼結体の場合、例えば、昭和キャボットスーパーメタル社の「CAPACITOR GRADE TANTALUM」のカタログ記載の容量と漏れ電流値より比漏れ電流値を求めると、 $1500 \text{ pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})$ 以下であり、さらに一般的にそれを保証する比漏れ電流値の実測値は、カタログの $1/3 \sim 1/4$ 以下といわれており、 $400 \text{ pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})$ 以下が好ましい値である。

【0007】しかしながら、従来のニオブ単体を用いたニオブ粉やチタン粉を使用した焼結体コンデンサでは、比漏れ電流値が大きく、この値を越すものであって、コンデンサとして信頼性が無く実用化されなかった。

【0008】特開昭55-157226号公報には、凝集粉から粒径 $2 \mu\text{m}$ 、あるいはそれ以下のニオブ微粉末を加圧成型して焼結し、その成型焼結体を細かく裁断し、これにリード部を接合した後再び焼結するコンデンサ用焼結素子の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報にはアンチモンを含有したニオブ粉も該コンデンサ特性についても開示されていない。

【0009】米国特許4,084,965号公報には、ニオブインゴットを水素化して粉砕し、 $5.1 \mu\text{m}$ のニオブ粉末を得、これを用いたコンデンサが開示されているが、アンチモンを含有したニオブ粉も該コンデンサ特性についても開示されていない。特開平10-242004号公報には、ニオブの一部を窒化すること等により、漏れ電流値を改善することを開示しているが、アンチモンを含有したニオブ粉も該コンデンサ特性についても開示されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、単位質量当たりの容量が大きく、比漏れ電流値の小さいコンデンサ*

*を提供し得るコンデンサ用ニオブ粉、それを用いた焼結体及びその焼結体を用いたコンデンサを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討し以下の発明を完成した。即ち、本発明は、以下の発明からなる。

(1) アンチモンを含有したコンデンサ用ニオブ粉。

(2) アンチモンの含有量が、0.1~10モル%であることを特徴とする請求項1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(3) 平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 未満である前項1又は2に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

(4) ニオブ粉が、ニオブ窒化物、ニオブ炭化物、ニオブホウ化物、ニオブ硫化物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする前項1乃至3の何れか1項に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【0012】(5) 前項1乃至4の何れか1項に記載のニオブ粉を用いた焼結体。

(6) $400 \text{ pA} / (\mu\text{F} \cdot \text{V})$ 以下の比漏れ電流値を有する前項5に記載の焼結体。

(7) 前項6に記載の焼結体を一方の電極とし、その表面上に形成された誘電体と他方の電極とから構成されたコンデンサ。

(8) 誘電体が、酸化ニオブを含んでいる前項7に記載のコンデンサ。

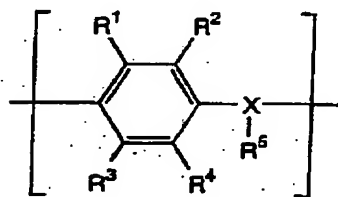
【0013】(9) 酸化ニオブが、電解酸化により形成されたものである前項8に記載のコンデンサ。

(10) 他方の電極が、電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも一種の材料(化合物)である前項7に記載のコンデンサ。

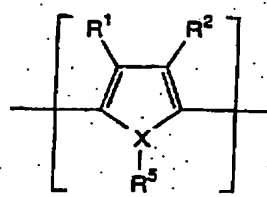
(11) 他方の電極が、有機半導体からなり、該有機半導体がベンゾピロリン四量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、及び下記一般式(1)または(2)

【0014】

【化2】



(1)



(2)

(式中、R¹~R⁴は水素、炭素数1~6のアルキル基または炭素数1~6のアルコキシ基を表わし、これらは互

いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、R⁵はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、R¹とR²及びR³とR⁴は互いに結合して環状になっていてもよい。)で示される繰り返し単位を2以上含む重合体にドーパントをドーブした電導性高分子を主成分とした有機半導体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機半導体である前項7に記載のコンデンサ。

(12)有機半導体が、ポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体から選ばれた少なくとも一種である前項10に記載のコンデンサ。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に関して、コンデンサの容量は一般に次式で示される。

容量 $C = \epsilon \times (S/d)$ (C :容量、 ϵ :誘電率、 S :比面積、 d =電極間距離)

ここで、 $d = k \times V$ 、(k :定数、 V :化成電圧)であるので、 $C = \epsilon \times (S/(k \times V))$ となり、さらに $C \times V = (\epsilon/k) \times S$ となる。この時、比漏れ電流値=

$(LC/(C \times V))$ 、(LC :漏れ電流値)と定義する

と、さらに、

比漏れ電流値 $= (LC/(C \times V)) = (LC/((\epsilon/k) \times S))$

と表すことができる。

【0016】上式から、比漏れ電流値を小さくするためには、 LC を小さくする方法、($C \times V$)を大きくする方法、 ϵ を大きくする方法、または S を大きくする方法等のいずれかを選択することで達成できるものと考えられる。本発明では、焼結体を作製するアンチモン含有ニオブ粉の平均粒径を5 μ m未満にすることにより、粉体の比表面積を大きくすることができる。その結果、 CV の値は大きくなり、比漏れ電流値を小さくすることができる。

【0017】しかしながら、アンチモン含有ニオブ粉の平均粒径を0.2 μ m未満にすると、前述したように該粉体から焼結体を作製した場合、陰極剤の含浸が困難になる。そのため、結果として容量を大きくすることができず、実用に適さない。以上の点から、本発明のアンチモン含有ニオブ粉は、平均粒径が0.2 μ m以上5 μ m未満という値であるため、比漏れ電流値は小さくなる領域にすることができる。

【0018】一方、ニオブの誘電率(ϵ)は、タンタルに比べて約2倍大きいことが知られているが、アンチモンが弁金属であるかは知られていない。従って、ニオブにアンチモンを含有させることにより、 ϵ が大きくなるかは不明である。

【0019】他方、ニオブは、タンタルと比較して、酸素元素との結合力が大きいため、電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすい。しかしながら、本発明における焼結体は、ニオブの一部がアンチモンと

結合しているため電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属と結合しにくくなり、金属側への拡散が抑制される。その結果、電解酸化皮膜の安定性を保つことが可能となり、 LC を低下させる効果が得られるものと推定される。

【0020】本発明で得られた焼結体は前述したように比漏れ電流値が良好であり、好ましい値である400 pA/(μ F \cdot V)以下という数値を示す。更に本発明では、アンチモン含有ニオブ粉のアンチモン含有量と平均粒径を最適化することにより、該比漏れ電流値を300 pA/(μ F \cdot V)以下にする事も可能である。

【0021】本発明の焼結体を得るための一形態を説明する。焼結体を作製するために用いられるアンチモン含有ニオブ粉中のアンチモン含有量は重要である。アンチモンの含有量が低すぎると、前述の電解酸化皮膜中の酸素が内部のニオブ金属側に拡散しやすい性質を抑制することができず、結果として電解酸化皮膜の安定性を保つことが不可能となり、 LC を低下させる効果が得られない。また、多すぎるとアンチモン含有ニオブ粉中のニオブ含有量が減少し、容量が低下する。従って、アンチモン含有ニオブ粉中のアンチモン量は、0.1～10モル%が好ましい。また、比漏れ電流値をより小さくする点から、0.3～3モル%が特に好ましい。

【0022】焼結体を作製するために用いられるアンチモン含有ニオブ粉は、平均粒径が0.2 μ m以上で5 μ m未満である。平均粒径が0.2 μ m未満であると、該粉体から焼結体を作製してコンデンサを形成する場合、該焼結体内部の細孔が小さすぎるために、後述する陰極材の含浸が困難になる。また、平均粒径が5 μ m以上になると望ましい比漏れ電流値を作製することが困難である。このことは、平均粒径に対する容量の変化率と漏れ電流の変化率が異なることに起因する。従って、平均粒径が0.2 μ m以上で5 μ m未満が好ましい。比漏れ電流値をより小さくする点から、0.5 μ m以上で2 μ m未満が特に好ましい。

【0023】本発明で用いる平均粒径とは、粒度分布測定器(商品名「マイクロトラック」)を用いて測定したD₅₀値(累積質量%が50質量%である粒径値)のことである。このような平均粒径を有するアンチモン含有ニオブ粉は、例えばニオブ-アンチモン合金インゴット、ペレット、粉の水素化物の粉碎及び脱水素による方法、酸化ニオブと酸化アンチモンの混合物の炭素還元による方法等によって得ることができる。例えば、ニオブ-アンチモン合金インゴットの水素化物の粉碎及び脱水素から得る方法の場合、ニオブ-アンチモン合金の水素化量と粉碎時間、粉碎装置などを調製することにより、希望の平均粒径を有するアンチモン含有ニオブ粉を得ることができる。

【0024】また、このように得られたアンチモン含有ニオブ粉に平均粒径0.2 μ m以上で5 μ m未満のニオブ

ブ粉を混合しても良い。このニオブ粉は、例えば、フッ化ニオブ酸カリウムのナトリウム還元物の粉碎による方法、ニオブインゴットの水素化物の粉碎及び脱水素による方法、酸化ニオブの炭素還元による方法等によって得ることができる。

【0025】このようにして得られたアンチモン含有ニオブ粉の漏れ電流値を更に改善するために、アンチモン含有ニオブ粉の一部が窒素、炭素、ホウ素、硫黄の少なくとも一つと結合しているものであっても良い。窒素、炭素、ホウ素、硫黄の結合物であるアンチモン含有ニオブ窒化物、アンチモン含有ニオブ炭化物、アンチモン含有ニオブホウ化物、アンチモン含有ニオブ硫化物はいずれを含有しても良く、また、これらの2種、3種、4種の組み合わせであっても良い。

【0026】その結合量、即ち、窒素、炭素、ホウ素、硫黄の含有量の総和は、アンチモン含有ニオブ粉の形状にもよって変わるが、平均粒径0.2~5 μ m程度の粉で50~200000ppm、好ましくは、200~20000ppmである。50ppm未満では、LC特性に改善が見られず、20000ppmを越えると容量特性が悪化し、コンデンサとして適さない。

【0027】アンチモン含有ニオブ粉の窒化処理は、液体窒化法、イオン窒化法、ガス窒化法などのうち、いずれかあるいは、それらの組み合わせた方法で実施することができる。このうち、窒素ガス雰囲気下で行うニオブ粉のガス窒化法は、その装置が簡便であり、操作が容易なため好ましい。例えば、このガス窒化方法は、前記アンチモン含有ニオブ粉を窒素雰囲気中に放置することにより達成される。

【0028】窒化する雰囲気温度は、2000℃以下、放置時間は数10時間以内で、目的とする窒素含量のアンチモン含有ニオブ粉が得られる。さらに、この処理を高温で処理することにより処理時間を短縮することができる。アンチモン含有ニオブ粉の炭化は、ガス炭化法、固相炭化法、液体炭化法いずれであっても良い。例えば、アンチモン含有ニオブ粉を炭素材やメタンなどの炭素を有する有機物などの炭素源と共に、減圧下、2000℃以下で数分~数10時間放置しておけば良い。

【0029】アンチモン含有ニオブ粉のホウ化は、ガスホウ化法、固相ホウ化法のいずれであっても良い。例えば、アンチモン含有ニオブ粉をホウ素ペレットやトリフルオロホウ素などのハロゲン化ホウ素のホウ素源と共に、減圧下、2000℃以下で数分~数10時間放置しておけば良い。

【0030】アンチモン含有ニオブ粉の硫化は、ガス硫化法、イオン硫化法、固相硫化法のいずれであっても良い。例えば、硫黄ガス雰囲気によるガス硫化方法は、前記アンチモン含有ニオブ粉を硫黄雰囲気中に放置することにより達成される。硫化する雰囲気温度は、2000℃以下、放置時間は数10時間以内で目的とする硫化

量のアンチモン含有ニオブ粉が得られる。さらに、この処理を高温で処理することによりその処理時間を短縮することができる。

【0031】本発明のコンデンサ用アンチモン含有ニオブ粉は、前述したアンチモン含有ニオブ粉を適当な形状に造粒した後、使用しても良いし、造粒後に未造粒のニオブ粉を適量混合して使用しても良い。造粒方法としては、従来公知の方法が採用できる。例えば、未造粒のアンチモン含有ニオブ粉を高真空中に放置して、所定の温度に加熱した後解砕する方法、樟脳、ポリアクリル酸、ポリメチルアクリル酸エステルなどのバインダーと未造粒のアンチモン含有ニオブ粉を混合した後解砕する方法等が挙げられる。

【0032】本発明のコンデンサ用アンチモン含有ニオブ焼結体は、前述したアンチモン含有ニオブ粉を焼結して製造される。焼結体の製造方法の一例を以下に示す。但し、本発明の焼結体の製造方法は、この例に限定されるものではない。例えば、アンチモン含有ニオブ粉を所定の形状に加圧成型した後に、 $1\sim 10^{-7}$ Torr ($1\sim 10^{-7}$) $\times 133$ Pa) で、数分~数時間、500~2000℃、好ましくは900℃~1500℃、さらに好ましくは900℃~1250℃の範囲で加熱してもよい。

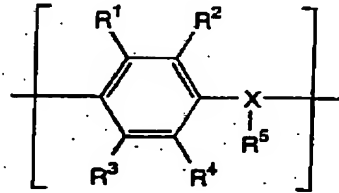
【0033】次に、コンデンサ素子の製造について説明する。例えば、ニオブ又はタンタル等の弁作用金属からなる、適当な形状及び長さを有するリードワイヤーを用意し、これを前述したニオブ粉の加圧成型時に該リードワイヤーの一部が成型体の内部に挿入させるように一体成型して、該リードワイヤーを前記焼結体の引き出しリードとなるように組立設計する。

【0034】前述した焼結体を一方の電極とし、他方の電極の間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。ここで、コンデンサの誘電体として、酸化ニオブを主体とする誘電体が好ましく挙げられる。例えば、酸化ニオブを主体とする誘電体は、一方の電極であるアンチモン含有ニオブ焼結体を電解液中で化成することによって容易に得られる。アンチモン含有ニオブ電極を電解液中で化成するには、通常プロトン酸水溶液、例えば、0.1%リン酸水溶液又は、硫酸、1%の酢酸、アジピン酸等を用いて行われる。アンチモン含有ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなり、アンチモン含有ニオブ電極が陽極となる。

【0035】本発明のコンデンサの他方の電極は、格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも1種の材料(化合物)が挙げられる。電解液の具体例としては、イソブチルトリプロピルアンモニウムボロテトラフルオリド電解質を5質量%溶解したジメチルホルムアミドとエチレングリコール

の混合溶液、テトラエチルアンモニウムボロテトラフルオリドを7質量%溶解したプロピレンカーボネートとエチレングリコールの混合溶液などが挙げられる。

【0036】有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチ*



(1)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は水素、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～6のアルコキシ基を表わし、これらは互いに同一であっても相違してもよく、Xは酸素、イオウまたは窒素原子を表わし、 R^5 はXが窒素原子のときのみ存在して水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環状になっていてもよい。)で示される繰り返し単位を2以上含む重合体に、ドーパントをドーパした電導性高分子を主成分とした有機半導体が挙げられる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

【0038】無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンを主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用してもよい。本明細書中では、「主成分」とは、特定成分が50質量%以上、好ましくは80質量%以上を含んだ状態をいう。

【0039】式(1)または(2)で示される繰り返し単位を2以上含む重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポニフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

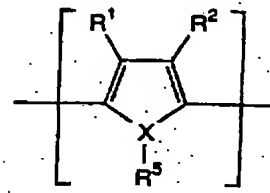
【0040】上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり、高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。さらに他方の電極が固体の場合には、その上に外部外出しリード(例えば、リードフレーム)との電気的接触をよくするために、導電体層を設けてよい。

【0041】導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルム

*オテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、下記一般式(1)または(2)

【0037】

【化3】



(2)

の形成等により形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペースト等が好ましいが、これらは1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペーストを適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキ等が挙げられる。また蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等が挙げられる。

【0042】具体的には、例えば第二の電極上にアルミペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成型された、または後で溶接されたニオブまたはタンタルリードを有していても良い。

【0043】以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属製の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装などの外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。また、他方の電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、他方の電極と電気的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、アンチモン含有ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴム等により、缶との絶縁がはかられるように設計される。

【0044】以上、説明した本発明に従って製造したニオブ粉を用いて焼結体を作製し、該焼結体からコンデンサを製造することにより、信頼性の良好なコンデンサを得ることができる。

【0045】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

【0046】本実施例における焼結体の容量、漏れ電流値は以下のように測定した。

(焼結体の容量測定) 室温において、30%硫酸中に浸漬させた焼結体と硫酸液中に入れたタンタル材の電極との間にHP社製のLCR測定器(ヒューレットパッカード社製LCRメーター)を接続して測定した120Hz(ヘルツ)での容量を焼結体の容量とした。

【0047】(焼結体の漏れ電流測定) 室温において、20%リン酸水溶液中に浸漬させた焼結体とリン酸水溶液中に入れた電極との間に誘電体作製時の化成電圧の70%の電圧の直流電圧を3分間印加し続けた後に測定された電流値を焼結体の漏れ電流値(LC値)とした。本発明では14Vの電圧を印加した。

【0048】本実施例におけるチップ加工したコンデンサの容量、漏れ電流値は以下のように測定した。

(コンデンサの容量) 室温において、作製したチップの端子間にHP社製LCR測定器を接続し、120Hzでの容量をチップ加工したコンデンサの容量とした。

(コンデンサの漏れ電流) 室温において、定格電圧値(2.5V、4V、6.3V、10V、16V、25V等)のうち誘電体作製時の化成電圧の約1/3~約1/4に近い直流電圧を作製したチップの端子間に1分間印加し続けた後に測定された電流値をチップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。本発明では、6.3Vの電圧を印加した。

【0049】(実施例1) ニオブインゴット98.6gとアンチモンの粉末1.4gを用い、アーク溶解でアンチモンを1.1mol%含むアンチモン含有ニオブインゴットを作製した。このインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたアンチモン含有ニオブ塊をSUS製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。次に、SUS304製の湿式粉碎機(商品名「アトライタ」)に、この水素化物を水で20vol%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ7時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。

【0050】粉碎物を1Torr(133Pa)、50℃の条件で真空乾燥した。続いて、水素化アンチモン含有ニオブ粉を 10^{-4} Torr(1.33×10^{-2} Pa)、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したアンチモン含有ニオブ粉の平均粒径は1.3μmであり、アンチモン含有量を原子吸光分析により測定したところ、1mol%であった。このようにして得られた、アンチモン含有ニオブ粉を0.3mmφのニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm×0.18cm×0.45cmの成型体(約0.1g)を作製した。

【0051】次にこれらの成型体を 3×10^{-5} Torr(3.99×10^{-3} Pa)の真空中、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体

を、0.1%リン酸水溶液中で、80℃の温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中での漏れ電流(以下「LC」と略す)を各々測定した。その結果を表1に示す。

【0052】(実施例2~6-1) アンチモン含有ニオブ粉のアンチモン含有量を変化させるために、アーク溶解で処理する、ニオブ量、アンチモン量を変化させてアンチモンを0.1~15mol%含む、アンチモン含有ニオブインゴットを作製した。以下、各アンチモン濃度を有するアンチモン含有ニオブインゴット50gについて、実施例1と同様な操作で焼結体を作製し、容量とLCを各々測定した。その結果を表1に示す。

【0053】(比較例1、実施例6-2、6-3) 実施例1~6-1と比較するため、アンチモンを0mol%、0.04mol%、及び19.3mol%含むアンチモン含有ニオブインゴットを作製した。以下、各アンチモン濃度を有するアンチモン含有ニオブインゴット50gについて、実施例2~6-1と同様な操作で焼結体を作製し、容量とLCを各々測定した。その結果を表1に示す。

【0054】(実施例7~11-1) アンチモン含有ニオブ粉の平均粒径を変化させるために実施例1と同様な方法で作製したアンチモンを1.2mol%含む水素化アンチモン含有ニオブ塊を鉄製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、SUS304製の湿式粉碎機(商品名「アトライタ」)に、この水素化物を水で20vol%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ、時間を変化させて湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を1Torr(133Pa)、50℃の条件で真空乾燥した。

【0055】続いて、水素化アンチモン含有ニオブ粉を 10^{-4} Torr(1.33×10^{-2} Pa)、400℃で1時間加熱し脱水素して、アンチモン含有ニオブ粉を得た。このようにして得られたアンチモン含有ニオブ粉の平均粒径は、0.2~5.1μmであった。さらに、このようにして得られたアンチモン含有ニオブ粉を0.3mmφのニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm×0.18cm×0.45cmの成型体(約0.1g)を作製した。次に、これらの成型体を 2×10^{-5} Torr($2 \times 10^{-3} \times 133$ Pa)の真空中、1200℃で30分放置することにより焼結体を得た。得られた焼結体を、実施例1と同様な方法で容量とLCを各々測定した。その結果を表2に示す。

【0056】(実施例11-2、11-3) 実施例7~11-1と比較するため、アンチモン1.2mol%を含む水素化アンチモン含有ニオブ粉について、実施例7~11-1と同様な操作をおこない、平均粒径が8.8μm、及び22μmのアンチモン1.2mol%を含むアンチモン含有ニオブ粉を得て、焼結体を作製し、容量とLCを各々測定し

た。その結果を表2に示す。

【0057】（実施例12～15）アンチモン含有ニオブ焼結体の焼結温度を変化させるために実施例1と同様な方法で作製したアンチモンを1.1モル%含む平均粒径1.2 μ mのアンチモン含有ニオブ粉を0.3mm ϕ のニオブ線と共に成型し、およそ0.3cm \times 0.18cm \times 0.45cmの成型体（約0.1g）を作製した。次に、これらの成型体を 6×10^{-6} Torr ($6 \times 10^{-6} \times 133$ Pa) \sim 5×10^{-5} Torr ($5 \times 10^{-5} \times 133$ Pa) の真空中、1100 $^{\circ}$ C \sim 1300 $^{\circ}$ Cで30分 \sim 100分放置することにより各種の焼結体を得た。得られた焼結体を、実施例1と同様な方法で容量とLCを各々測定した。その結果を表3に示す。

【0058】（実施例16～20）アンチモン含有ニオブ窒化物を得るために、実施例1と同様な方法で作製したアンチモンを1.2モル%含む平均粒径1.4 μ mの*

*アンチモン含有ニオブ粉10gをSUS304製の反応容器に入れ、300 $^{\circ}$ Cで0.5時間 \sim 20時間窒素を導入し続けて、アンチモン含有ニオブ窒化物を得た。この窒化物を熱電導度から窒素量を求めるLECO社製窒素量測定器を用いて窒素量を求め、別途測定した粉体の質量との比を窒素含量としたところ、0.02 \sim 0.88質量%であった。このようにして得られた、アンチモン含有ニオブ窒化物を実施例1と同様な操作で成型、焼結し、得られた焼結体を0.1%リン酸水溶液中で、80 $^{\circ}$ Cの温度で200分間、20Vの電圧で化成することにより、表面に誘電体層を形成した。この後、30%硫酸中での容量と、20%リン酸水溶液中でのLCを各々測定した。その結果を表4に示す。

【0059】

【表1】

	アンチモン含有量 [モル%]	平均粒径 [μ m]	容量 [μ F]	LC値 [μ A]	比漏れ電流値 [pA/(μ F \cdot V)]
実施例 1	1.1	1.3	502	2.8	279
実施例 2	0.09	1.3	487	3.8	390
実施例 3	0.45	1.4	495	2.9	297
実施例 4	3.8	1.3	488	3.0	307
実施例 5	9.7	1.2	473	3.0	317
実施例 6-1	14.3	1.2	449	3.0	334
比較例 1	0	1.3	432	39.1	4525
実施例 6-2	0.04	1.3	451	7.8	865
実施例 6-3	19.3	1.1	402	3.3	410

【0060】

※ ※ 【表2】

	アンチモン含有量 [モル%]	平均粒径 [μ m]	容量 [μ F]	LC値 [μ A]	比漏れ電流値 [pA/(μ F \cdot V)]
実施例 7	1.2	0.2	1167	9.3	399
実施例 8	1.2	0.7	649	4.4	342
実施例 9	1.2	1.3	502	3.0	299
実施例 10	1.2	2.6	268	1.7	317
実施例 11-1	1.2	5.1	202	1.3	322
実施例 11-2	1.2	12	91	0.8	440
実施例 11-3	1.2	22	62	0.6	484

【0061】

【表3】

	焼結温度 [℃]	焼結時間 [min]	容量 [μF]	LC値 [μA]	比漏れ電流値 [pA/(μF・V)]
実施例12	1100	100	689	4.4	319
実施例13	1150	100	601	3.7	308
実施例14	1200	30	510	3.0	299
実施例15	1300	30	302	1.7	281

【0062】

* * 【表4】

	7チモン含有量 [モル%]	窒素含有量 [重量%]	容量 [μF]	LC値 [μA]	比漏れ電流値 [pA/(μF・V)]
実施例16	1.2	0.02	499	2.7	270
実施例17	1.2	0.12	505	2.9	287
実施例18	1.2	0.26	503	2.8	278
実施例19	1.2	0.45	497	3.1	312
実施例20	1.2	0.88	501	3.5	349

【0063】（実施例21～24）アンチモン含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなる焼結体を得るために実施例1と同様な方法でアンチモンを10モル%含む、平均粒径2.4 μmのアンチモン含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニッケル製坩堝中、80℃で充分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム20gにナトリウムをフッ化ニオブ酸カリウムの10倍モル量を投入し、アルゴン雰囲気下1000℃で20時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95%硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにシリカアルミナボール入りのアルミナポットのボールミルを用いて40時間粉碎した後、粉碎物を50%硝酸と10%過酸化水素水の3:2（質量比）混合液中に浸漬撹拌した。

【0064】その後、pHが7になるまで充分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。作製したニオブ粉の平均粒径は2.6 μmであった。この様にして得られた、アンチモン含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で充分に混合し、実施例1と同様な方法で成型、焼結を行って焼結体を得て、この焼結体について容量、LCを各々測定した。その結果を表5に示す。

【0065】（実施例25～28）アンチモン含有ニオブ粉とニオブ粉の混合物からなるアンチモン含有ニオブ窒化物の焼結体を得るために実施例1と同様な方法でアンチモンを10モル%含む、平均粒径1.2 μmのアンチ

※チモン含有ニオブ粉を得た。これとは別に、ニオブインゴット50gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で12時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を鉄製ボールを入れたSUS304製のポットに入れ10時間粉碎した。さらに、この粉碎物を前述したSUS304製反応器に入れ、再度、前述した条件で水素化した。

【0066】次に、SUS304製の湿式粉碎机（商品名「アトライタ」）に、この水素化物を水で20vol%のスラリーにしたもの及びジルコニアボールを入れ6時間湿式粉碎した。このスラリーを遠心沈降の後、デカンテーションして粉碎物を取得した。粉碎物を1 Torr（133 Pa）、50℃の条件で真空乾燥した。続いて、水素化ニオブ粉を10⁻⁴ Torr（1.33×10⁻² Pa）、400℃で1時間加熱し脱水素した。作製したニオブ粉の平均粒径は1.3 μmであった。この様にして得られた、アンチモン含有ニオブ粉とニオブ粉を任意の割合で充分に混合し、実施例16～20と同様な方法で窒化物を得た後、成型、焼結を行って焼結体を得て、この焼結体について容量、LCを各々測定した。その結果を表6に示す。

【0067】

【表5】

	混合比(アンチモン含有ニオブ粉/ 還元法によるニオブ粉)	容量 [μF]	LC値 [μA]	比漏れ電流値 [pA/(μF・V)]
実施例21	90:10	239	1.7	356
実施例22	50:50	261	1.9	364
実施例23	20:80	259	1.8	309
実施例24	10:90	268	1.7	317

【0068】

50 【表6】

17

18

	混合比 (マンガ含有二酸化鉛/粉砕法による二酸化鉛)	窒素含有量 [重量%]	容量 [μF]	LC値 [μA]	比漏れ電流値 [$\text{pA}/(\mu\text{F} \cdot \text{V})$]
実施例25	90:10	0.05	469	3.0	320
実施例26	50:50	0.51	486	2.9	298
実施例27	20:80	0.95	496	2.9	292
実施例28	10:90	0.25	505	3.0	287

【0069】(実施例29～35) 実施例29は実施例1と、実施例30は実施例5と、実施例31は実施例7と、実施例32は実施例13と、実施例33は実施例18と、実施例34は実施例23と、実施例35は実施例28と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、60%硝酸マンガ水溶液に浸漬後220℃で30分加熱することを繰り返し*

*て、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化マンガ層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均($n=各50個$)を表7に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

【0070】

【表7】

	焼結体	チップ	
	比漏れ電流値 [$\text{pA}/(\mu\text{F} \cdot \text{V})$]	LC値 [μA]	容量 [μF]
実施例29	279	2.6	467
実施例30	317	2.7	445
実施例31	399	8.2	1080
実施例32	308	3.3	555
実施例33	278	2.6	469
実施例34	309	1.5	252
実施例35	297	2.9	472

【0071】(実施例36～42) 実施例36は実施例2と、実施例37は実施例6-1と、実施例38は実施例8と、実施例39は実施例15と、実施例40は実施例19と、実施例41は実施例21と、実施例42は実施例26と、それぞれ同様な方法で得た焼結体を各50個用意した。これらの焼結体を20Vの電圧で、0.1%リン酸水溶液を用い、200分間電解化成して、表面に誘電体酸化皮膜を形成した。次に、35%酢酸鉛水溶液と35%過硫酸アンモニウム水溶液の1:1(容量比)混合液に浸漬後、40℃で1時間反応させることを繰り返し

返して、誘電体酸化皮膜上に他方の電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。このチップ型コンデンサの容量とLC値の平均($n=各50個$)を表8に示す。尚、LC値は室温で6.3V、1分間印加した時の値である。

【0072】

【表8】

40

	焼結体	チップ	
	比漏れ電流値	LC値	容量
	[pA/(μ F \cdot V)]	[μ A]	[μ F]
実施例36	390	2.5	452
実施例37	334	2.6	421
実施例38	342	4.7	599
実施例39	281	1.8	289
実施例40	312	2.6	462
実施例41	356	1.4	229
実施例42	298	2.6	455

【0073】

【発明の効果】本発明のアンチモン含有ニオブ粉を使用した焼結体は、比漏れ電流値が良好であり、該焼結体か*

*ら作製したコンデンサのLC値は小さく、信頼性の大きなコンデンサとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード' (参考)
C 0 8 G 75/02		C 2 2 C 1/04	E
C 2 2 C 1/04		1/05	E
1/05		27/02	1 0 2 Z
27/02	1 0 2	32/00	L
32/00		H 0 1 G 9/05	K

F ターム (参考) 4J005 AA23
 4J030 BA03 BF13 BG08 BG10 CA01
 4J032 BA02 BA03 BA04 BA12 BA13
 BA14 BB01 BD02
 4J043 PA01 QB02 RA08 UA121
 YB05 ZA45 ZB47
 4K018 AA40 AB02 AB03 AB04 AB05
 AC01 BA11 BA20 BB04 BD10
 DA11 KA39